Zur Kenntnis der Anthrachinonderivate.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Karl Bechtel

aus

Hüsingen

Amt Lörrach, Baden.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. Br.

Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.

1912.

Dekan:

Geh. Hofrat Prof. Dr. Stickelberger.

Referent:

Prof. Dr. L. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

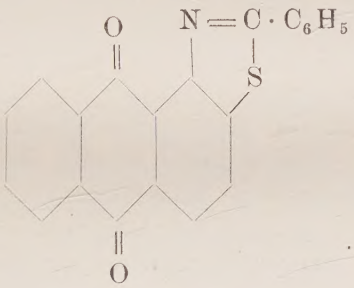
Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545318_0098

Allgemeiner Teil.

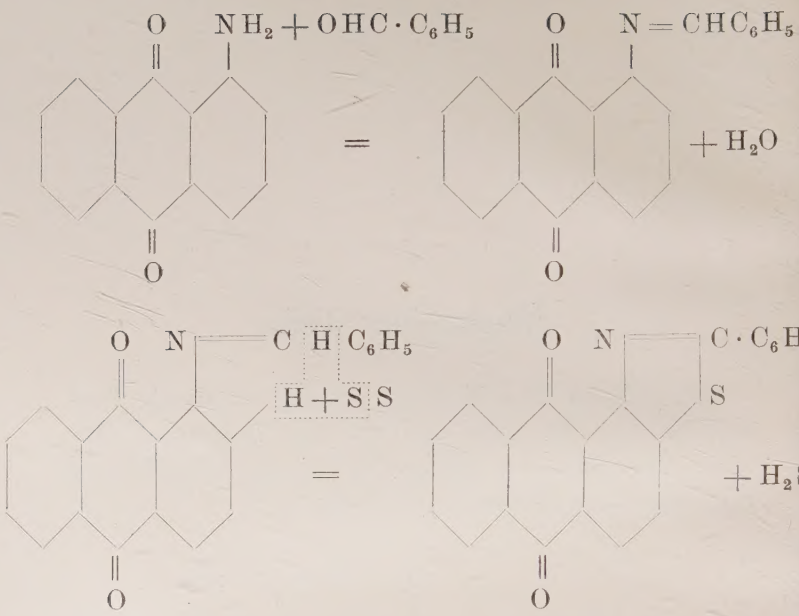
Lenhard und Möller[1] gelang es durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das 1-Amino-2-Natrium-Merkaptid des Anthrachinons ein Phenylthiazol folgender Konstitution zu erhalten:



Die Synthese dieses Stoffes sollte mir nun auch auf andere Weise gelingen. Ich hoffte es zu ermöglichen, zunächst durch Kondensation von 1-Aminoanthrachinon mit Benzaldehyd in Gegenwart wasserabspaltender Mittel zum 1-Benzyliden-Aminoanthrachinon zu gelangen. Dieser Stoff sollte dann in zweiter Phase durch Einwirkung von elementarem Schwefel zum Thiazolringschluß gezwungen werden. Die Reaktion sollte im Sinne folgenden Schemas verlaufen:

---

[1] Fritz Möller, Diss. Freiburg 1911.



Die in der angedeuteten Richtung unternommenen Versuche ergaben jedoch alsbald, daß die Kondensation zum 1-Benzyliden-Aminoanthrachinon mittels Benzaldehyd nur sehr geringe Ausbeuten an reinem Material lieferte. Bei der Verwendung von Benzalchlorid erhielt ich dagegen in kürzerer Zeit eine nahezu quantitative Ausbeute.

Die nunmehr zur Durchführung der zweiten Reaktionsphase, der Bildung des Thiazolringschlusses, angestellten zahlreichen Versuche brachten nicht den gewünschten Erfolg, obwohl ich einerseits in den verschiedenartigsten Lösungsmitteln, andererseits mit der berechneten Menge Schwefel bis zu großem Überschuß an diesem Stoffe arbeitete. Das Ausgangsmaterial blieb hierbei fast völlig intakt.

Anders verliefen die Versuche, als ich das Benzylidenprodukt mit Alkalipolysulfiden an Stelle von Schwefel

im geschlossenen Rohr erhitzte. Ich erhielt eine intensiv dunkelblaue Lösung, deren Verhalten insofern an die Merkaptidlösung erinnerte, als sie mit Jodmethyl leicht reagierte. Trotz eifrigen Mühens ließ sich jedoch eine Reinigung des Umsetzungsproduktes nicht durchführen, eine Erscheinung, die vermutlich darin ihre Erklärung findet, daß durch die Einwirkung des Alkalipolysulfids die Karbonylgruppen des Anthrachinonkernes ebenfalls eine Veränderung erfahren haben, sodaß durch die Umsetzung mit Jodmethyl ein Gemisch verschiedenartiger Produkte entstand. Diese Vermutung findet einen Stützpunkt in der schon von Koch[1] bei der Verseifung der Kernrhodanide des Anthrachinons mit Schwefelnatrium beobachteten gleichen Erscheinung.

Nach dem erfolglosen Verlauf dieser Versuche wandte ich mich einer neuen Aufgabe, der Darstellung von Merkaptanen der Anthrachinonreihe und ihrer Derivate, zu.

Im Laufe des letzten Jahrzehntes sind eine Reihe von Versuchen zur Darstellung dieser, auch für die Farbenindustrie wichtigen Stoffe unternommen worden. Gattermann gelang es zum erstenmal über die Diazoverbindungen der Aminoanthrachinone zu den Kernrhodaniden und durch Verseifung dieser durch alkoholisches Kali zu den Merkaptanen bzw. den Merkaptiden des Anthrachinons zu gelangen. Dabei entdeckte er in den Disulfiden eine neue Farbstoffklasse.

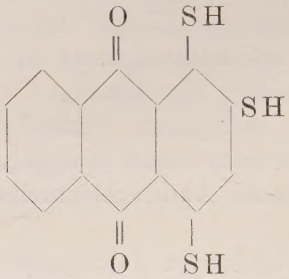
Einen anderen Weg zur Darstellung dieser Merkaptane haben die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld in einem Patent[2] niedergelegt. Nach ihm erhält man die Merkaptide durch Einwirkung von Alkalisulfiden oder Polysulfiden auf Halogenanthrachinone gemäß der allgemeinen Gleichung:

$$\text{Anthr.} \cdot \text{Cl} + \text{Na S Na} = \text{Anthr.} \cdot \text{S Na} + \text{Na Cl}.$$

[1] Werner Koch, Diss. Freiburg 1910.

[2] D. R. P. Kl. 22 d. No. 204722 und No. 206536.

Meine Aufgabe bestand darin, aus dem mir von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld in reicher Menge gütigst überlassenen 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon durch Einwirkung von Schwefelnatrium das 1-Amino-2-4-Dimerkaptan und seine Abkömmlinge, sowie andererseits durch Anwendung der Gattermannschen Reaktion das 1-Rhodan-2-4-Dibromanthrachinon und über dieses durch Verseifung mit alkoholischem Schwefelnatrium das Trithiopurpurin von der folgenden Konstitution darzustellen:



Den ersten Teil dieser Aufgabe, die Darstellung des 1-Amino-2-4-Dimerkaptans, vermochte ich zu lösen, während meine Bemühungen, das Trithiopurpurin zu gewinnen, wenigstens soweit seine Entstehung über das Rhodanid hinweg in Frage kommt, erfolglos blieben, da es mir nicht gelang, das 1-Rhodan-2-4-Dibromanthrachinon in reiner, einheitlicher Form zu erhalten. Diese letztere Tatsache findet ihr Analogon in dem erfolglosen Mühen Möllers, aus dem 1-Amino-2-Bromanthrachinon das 1-Rhodan-2-Bromanthrachinon zu gewinnen. Während jedoch Möller[1], nach Ersatz des Bromatoms durch den Thioalkyl- und Arylrest, die Amidogruppe durch den Rhodanrest und hierauf gegen Thioalkylreste vertauschen konnte und so zu Derivaten des Dithioalizarins kam, mußte ich die analogen Ver-

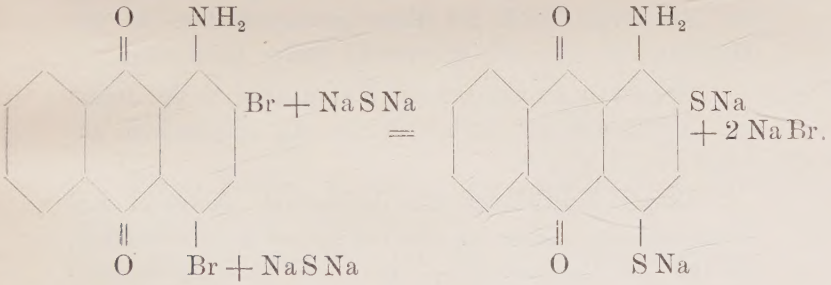
[1] loc. cit.

suche zur Gewinnung des 1-Rhodan-2-4-Dithioalkylanthrachinons und der Derivate des Trithiopurpurins als undurchführbar aufgeben.

Ich machte die Beobachtung, daß gegenüber dem 1-Amino-2-Merkaptan selbst schon die einfachen Derivate des 1-Amino-2-4-Dimerkaptans eine weit trägere Reaktions- und Kristallisationsfähigkeit äußerten.

Um mir für meine Versuche reines Ausgangsmaterial zu verschaffen, kristallisierte ich das technische 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon aus Nitrobenzol oder Pyridin um und erhielt es dadurch in feinen, roten Nadeln.

Zur Überführung des so gewonnenen Materials in das 1-Amino-2-4-Dimerkaptid behandelte ich es ungefähr eine Stunde lang mit alkoholischem Schwefelnatrium am Rückflußkühler. Nach dieser Zeit war die Umsetzung quantitativ verlaufen und die beiden Bromatome gegen den S Na-Rest des Schwefelnatriums ausgetauscht worden.



Die Merkaptidlösung zeigte eine reine, tiefdunkelblaue Färbung.

Durch Ansäuern der Merkaptidlösung mit verdünnter Essigsäure fiel das freie Merkaptan als flockiger, kirschfarbener Niederschlag aus. Es ist äußerst unbeständig und geht an der Luft durch Oxydation rasch in das entsprechende Disulfid über.

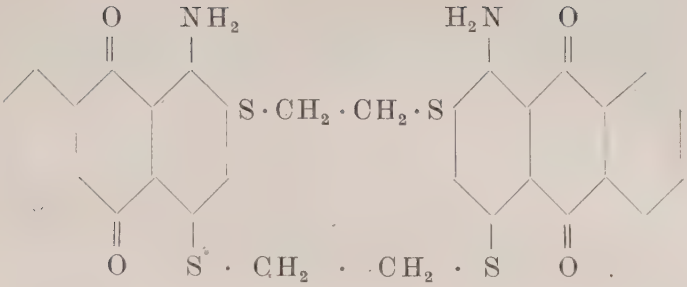
Wie alle Merkaptane der Anthrachinonreihe, so ist auch das von mir gewonnene 1-Amino-2-4-Dimerkaptan ein Wollfarbstoff. Durch eine Ausfärbung in schwach essigsaurem Bade erzielte ich einen dunkelblauen, etwas rotstichigen Farbton, der sich, nach der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd, mit Seife nicht mehr von der Faser ziehen ließ. Was die Farbnuance betrifft, so entspricht sie vollkommen den durch zahlreiche Arbeiten Gattermanns und seiner Schüler beobachteten Gesetzmäßigkeiten. Während das Anthrachinon-2-Disulfid[1] nach langem Kochen nur eine schmutziggelbe Färbung hervorruft, verursacht der Eintritt der auxochromen Amidogruppe in der 1-Stellung eine Vertiefung zum intensiven Ziegelrot, wie dies Möller[2] mit dem 1-Aminoanthrachinon-2-Disulfid konstatiert hat. Der Eintritt der schwach chromophoren Merkaptangruppe in die durch intensivste Beeinflussung der Färbung ausgezeichnete 4-Stellung mußte eine weitere Vertiefung der Farbnuance hervorbringen. Die mit dem 1-Aminoanthrachinon-2-4-Dimerkaptan erzielte dunkelblaue Ausfärbung, die mit ihrem Stich ins Rote gewissermaßen an die Möllersche erinnert, überrascht daher keineswegs.

Bekanntlich reagieren die Merkaptane in der Reihe des Anthrachinons äußerst leicht mit aliphatisch gebundenem Halogen.

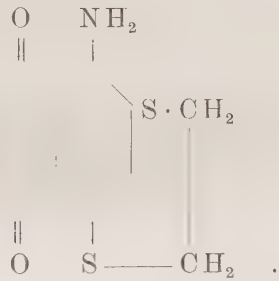
Durch Einwirkung von Jodmethyl, Jodäthyl und Benzylchlorid erhielt ich das 1-Amino-2-4-Dithiomethyl, — das 2-4-Dithioäthyl — und das 2-4-Dithiobenzylanthrachinon, Stoffe, die sich mit Ausnahme des Benzylderivates nur schwer in reiner und kristallisierter Form gewinnen ließen. Als ich Äthylenbromid im Überschuß einwirken ließ, erwartete ich die Bildung eines Diäthylenäthers von der folgenden Form:

---

[1] loc. cit.
[2] loc. cit.



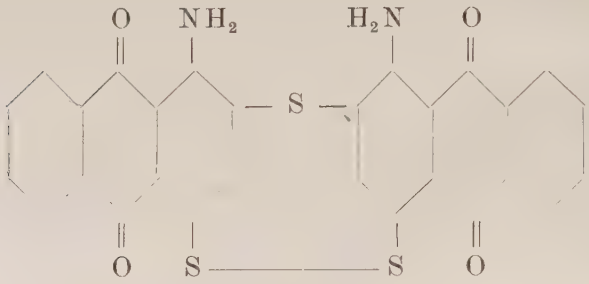
Die Molekulargewichtsbestimmung ergab jedoch, daß nur ein Molekül Merkaptid mit einem Molekül Äthylenbromid in Reaktion getreten war. Da der neu gewonnene Stoff bromfrei war, konnte sich nur der Monoäthylenäther von der nachstehenden Konstitution gebildet haben:



Die Oxydation des Merkaptans zum Disulfid vollzieht sich äußerst leicht.

Der Sauerstoff der Luft, der bei der Überführung anderer Merkaptane in Disulfide sich vorteilhaft verwerten ließ, erwies sich bei der Oxydation meines Merkaptans als ungeeignet, da er die Bildung dunkler verharzter Massen, die sich kaum reinigen ließen, veranlaßte. Oxydiert man aber mit 20%-iger Ferricyankaliumlösung, so erhält man das Disulfid als flockigen, kirschfarbenen Niederschlag. Versucht man diesen umzukristallisieren, so erleidet er eine eigenartige Veränderung; er geht

dabei durch Abspaltung von Schwefel in ein Monodisulfid über, dem ich folgende Konstitution glaube erteilen zu müssen,



da wohl kaum anzunehmen ist, daß in der 4-Stellung der Austritt des Schwefelatoms erfolgt ist, der gewissermaßen eine Verzerrung der molekularen Anordnung oder eine gewisse Spannung im Moleküle im Gefolge haben müßte. Außerdem scheint meine Annahme des Austritts eines S-Atoms gerade in der 2-Stellung dadurch eine Stütze zu erhalten, daß auch Möller[1] schon die Bildung eines Monosulfides in der 2-Stellung beobachtete.

Erhitzt man das rohe, mit Schwefelkohlenstoff gewaschene Disulfid — daß primär ein solches gebildet wird erscheint mir unzweifelhaft — im Trockenschrank auf Temperaturen von 150—200°, so macht sich ein starker Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar. Die gleiche Beobachtung machte auch Möller mit dem 1-Amino-2-Disulfid. Während es aber diesem gelang, durch Umkristallisieren ein ziemlich reines, kristallisiertes Disulfid zu erhalten, das sich durch Erhitzen in ein Monosulfid zu verwandeln imstande war, schied sich bei meiner Substanz beim Versuch der Kristallisation sofort elementarer Schwefel in Form derber, prismatischer Nadeln ab. Nach mehrmaliger Kristallisation

[1] loc. cit.

erhielt ich ein in roten Nadeln gut kristallisiertes Produkt von der schon erwähnten Zusammensetzung des Monodisulfids.

Diese Beobachtungen veranlaßten mich, das Studium der Derivate des 1-Amino-2-4-Anthrachinondimerkaptans vorläufig zu verlassen und mich Versuchen zuzuwenden, welche Aufklärung darüber bringen sollten, ob die Bildung der Monosulfide aus den Disulfiden bei höheren Temperaturen etwa eine allgemein auftretende Erscheinung in der Reihe der Anthrachinondisulfide ist. Insbesondere sollte näher untersucht werden, ob sich die Disulfide in der Reihe des Anthrachinons bei hohen Temperaturen ebenso verhalten wie die Disulfide in der Benzolreihe, welche nach einer Notiz in Beilsteins Handbuch einen Zerfall in Monosulfid und elementaren Schwefel erleiden sollen. Dieser Ansicht entgegen steht die Wahrnehmung Hinsbergs[1], daß die Disulfide in der Benzol- und Naphthalinreihe beim Erhitzen in Mono- und Trisulfide ohne Abscheidung von Schwefel übergehen nach dem Schema:

$$2\,Ar \cdot S_2 \cdot Ar = Ar \cdot S \cdot Ar + Ar \cdot S_3 \cdot Ar.$$

Die Aufklärung des Verhaltens der Disulfide der Anthrachinonreihe durfte auch schon deshalb als eine dankbare Aufgabe betrachtet werden, weil zwischen ihm und den noch nicht richtig aufgeklärten färbenden Eigenschaften dieser Stoffe gewisse Beziehungen hätten gefunden werden können.

Zu diesem Zweck stellte ich mir das 1-Disulfid[2], das 2-Disulfid[3] und das 1-Amino-2-Disulfid[4] her. Zu meinen Versuchen standen mir also zwei einfache und zwei substituierte Disulfide zur Verfügung. Ich setzte

---

[1] B. 43, 1874.

[2] Ewald Herzog, Diss. Freiburg 1909.

[3] Werner Koch, Diss. Freiburg 1910.

[4] Fritz Möller, Diss. Freiburg 1911.

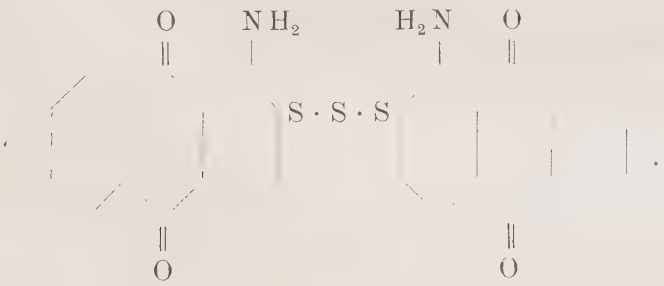
diese der Reihe nach hohen Temperaturen aus und zwar sowohl im Trockenschrank wie auch im Einschlußrohr. Hierbei machte ich die Beobachtung, daß die einfachen Disulfide außerordentlich beständig sind. Sie haben vor und nach dem Erhitzen denselben Schmelzpunkt und nach dem Resultat der Analysen auch dieselbe Zusammensetzung. Ja selbst durch Schmelzen findet keine Änderung des Anthrachinon-2-Disulfids statt. Bei den beiden substituierten Disulfiden trat dagegen eine Abspaltung von je einem Atom Schwefel ein. Diese ging vermutlich in der 2-Stellung vor sich. In keinem Falle gelang es mir jedoch, ein Trisulfid zu isolieren. Das 1-Amino-2-Disulfid verwandelte sich restlos in Monosulfid unter Abspaltung eines Atoms Schwefel in Form von Schwefeldioxyd. Dieses Monosulfid erwies sich als identisch mit dem Reaktionsprodukt zwischen einem Molekül 1-Amino-2-Na-Merkaptid und einem Molekül 1-Amino-2-Bromanthrachinon. Möller[1] war es gelungen, aus dem 1-Amino-2-Disulfid ein 1-Amino-2-Trisulfid ohne Erhitzen auf nassem Wege darzustellen, und an ihm konnte er die Eigenschaften der Trisulfide sowie ihre Löslichkeitsverhältnisse erkunden. Es hatte sich herausgestellt, daß die Trisulfide genau wie die Disulfide sich in alkoholischem Kali unter Rückbildung der Merkaptide lösen. Wäre nun nach dem Erhitzen des 1-Amino-2-Disulfids neben dem Monosulfid auch noch Trisulfid gebildet worden, so wäre seine Anwesenheit durch die Löslichkeit in alkoholischem Kali nachzuweisen gewesen. Das erhaltene Reaktionsprodukt zeigte aber nicht die geringste Neigung, mit dem erwähnten Reagens sich aufspalten zu lassen. Bei dem von mir dargestellten 1-Amino-2-Disulfid war es mir ebenfalls unmöglich, die Bildung eines Trisulfides wahrzunehmen. Durch Umkristallisieren des erhitzten Di-

[1] loc. cit.

sulfids erhielt ich das schon erwähnte Monodisulfid und eine Abscheidung von Schwefel.

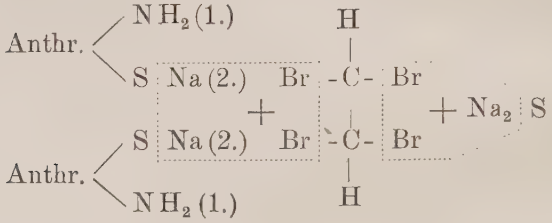
Soweit es auf Grund der Untersuchung der erwähnten Disulfide möglich ist, auf ein Allgemeinverhalten dieser Klasse von Stoffen zu schließen, erscheint es mir wahrscheinlich, daß die Abspaltung von Schwefel aus den Anthrachinondisulfiden keineswegs eine allgemein gültige Reaktion ist. Vielmehr erweisen sich die einfachen Disulfide als außerordentlich beständig, während die substituierten bei höherer Temperatur unter Bildung von Monosulfiden und unter Abspaltung von Schwefel im Gegensatz zu den analogen Stoffen in der Reihe des Benzols und Naphthalins eine Zersetzung zu erleiden scheinen. Vor allem aber erweckt es den Eindruck, als ob die 2-Stellung für die Abspaltung von Schwefel aus den substituierten Disulfiden bevorzugt sei.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, ist es unmöglich, durch Erhitzen der Disulfide zu Trisulfiden zu gelangen. Auf eine andere merkwürdige Weise erhielt Möller[1] das 1-Amino-2-Trisulfid. Als er auf die 1-Amino-2-Natriummerkaptidlösung Tetrabromäthan einwirken ließ, schied sich hierbei schon in der Kälte ein Produkt aus, das nach dem Umkristallisieren die Zusammensetzung des Trisulfides von der folgenden Form besaß:



[1] loc. cit.

Für die auffallend erfolgte Umsetzung schienen sich zwei Erklärungen finden zu lassen. Einmal war es möglich, daß im Sinne folgenden Schemas



aus zwei Molekülen 1-Aminoanthrachinon-2-Na-Merkaptid mit einem Molekül Schwefelnatrium und einem Molekül Tetrabromäthan unter Austritt von vier Molekülen Bromnatrium und eines Moleküls Acetylen die Bildung des Trisulfids erfolgt sein konnte.

Eine andere Erklärung fand sich in der allgemeinen Darstellungsweise von Trisulfiden nach Tröger und Hornung[1], wobei diese Klasse von Stoffen durch Einwirkung von Schwefelbromid auf die Merkaptide erhalten wird. Die Bildung des Schwefelbromids konnte vor sich gegangen sein im Sinne folgender Gleichung:

$$C_2H_2Br_4 + Na_2S = C_2H_2 + 2\,NaBr + SBr_2.$$

Das gewissermaßen in statu nascendi erzeugte Schwefelbromid hätte dann auf das 1-Amino-2-Natriummerkaptid gewirkt und so die Bildung des Trisulfids hervorgerufen.

Ich versuchte daher die von Möller beobachtete Reaktion zur Gewinnung von Trisulfiden mit meinem Merkaptid nutzbar zu machen. Die Versuche ergaben, daß in diesem Falle die gleiche Reaktion nicht zu erzielen war. Ich entschloss mich daher, die Versuche Möllers wieder aufzunehmen, und dabei machte ich die Wahrnehmung, daß einzig und allein schon eine

[1] J. pr. 60, 134.

Umkristallisierung des 1-Amino-2-Disulfids eine Umwandlung desselben in Trisulfid so überaus leicht bewirkt, daß es mir in zahlreichen Fällen gar nicht gelang, kristallisiertes 1-Amino-2-Disulfid zu erhalten.

Beim Zusatz von Tetrabromäthan zu der Lösung des 1-Amino-2-Natriummerkaptides konnte ich auch das Auftreten einer von der Bildung des Acetylens herrührenden Gasentwicklung nicht feststellen.

Ich sah mich daher, um den Vorgang der Trisulfidbildung im Falle Möllers erklären zu können, zu der Annahme gezwungen, daß das 1-Amino-2-Disulfid offenbar aus dem Schwefelnatrium stammenden Schwefel hartnäckig zurückhält und denselben beim Erwärmen chemisch bindet, wobei das Trisulfid entsteht. Da die Disulfide, wie bekannt, geneigt sind, elementaren Schwefel zu lösen, scheint meine Annahme eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich zu haben.

Es schien mir angesichts der Fähigkeit des 1-Amino-2-Disulfides bei hohen Temperaturen in ein fast unlösliches Monosulfid überzugehen und bei der Wahrnehmung Möllers[1], daß eine Ausfärbung mit dem entsprechenden Merkaptan erst nach dem Kochen während einer Stunde auf der Wollfaser zu erzielen war, die Vermutung berechtigt zu sein, daß bei diesem Färbeverfahren in wäßrig-essigsaurer Lösung ebenfalls die Bildung des Monosulfids eingetreten sein könnte und daß dieses an Stelle des Disulfides auf die Faser gezogen war. Um dies zu entscheiden, stellte ich mir in der üblichen Weise ein Färbebad her und kochte — ohne den Wollstoff — das Merkaptan in wäßrig-essigsaurer Suspension während 3 Stunden am Rückflußkühler. Nach Verlauf dieser Zeit filtrierte ich von dem ausgeschiedenen Produkte ab und analysierte dasselbe. Die Untersuchung ergab,

[1] loc. cit.

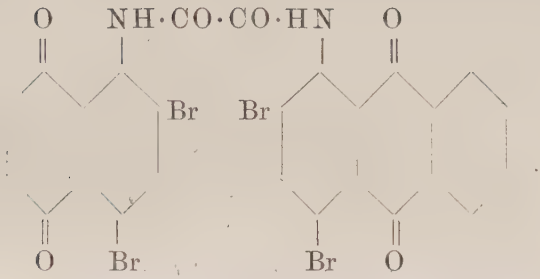
daß unter diesen Versuchsbedingungen nur reines Disulfid und keine Spur von Monosulfid gebildet war. Somit mußte ich meine Vermutung als unrichtig fallen lassen, und es scheint mir auch für den Fall der 1-Amino-2-Disulfidausfärbung einwandfrei erwiesen zu sein, was Gattermann schon festgestellt hat, daß nämlich alle Anthrachinonmerkaptane als Disulfide auf die Faser gehen.

Nach Abschluß dieser Versuche hatte ich die Absicht, mein Ausgangsmaterial bzw. das aus ihm dargestellte Dimerkaptan durch einige Thioester näher zu charakterisieren.

Zu diesem Zweck versuchte ich durch Einwirkung von Säurechloriden wie Benzoyl-, Acetyl-, Oxalylchlorid auf die 1-Amino-2-4-Dinatriummerkaptidlösung die betreffenden Thioäther zu gewinnen. Reaktion trat in allen Fällen sehr heftig ein, allein die Reaktionsprodukte ließen sich nicht in reiner und einheitlicher Form gewinnen.

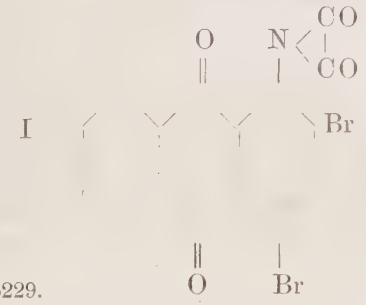
Ich begann hierauf das nunmehr im Handel leicht zugängliche Oxalylchlorid für Versuche in anderer Richtung heranzuziehen. Wie mir bekannt war, erfreuen sich Anthrachinonderivate mit mehreren Karbonylen in der Farbenchemie einer hohen Wertschätzung als Küpenfarbstoffe. So wird durch Einwirkung von Phosgen auf das 2-Aminoanthrachinon in der Technik ein 2-2'-Anthrachinonylharnstoff erhalten, ein Produkt, das unter dem Namen „Helindongelb" in den Handel gebracht wird.

Durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf mein Ausgangsmaterial, das 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon, hoffte ich zu einem Produkt zu gelangen, das eine Karbonylgruppe mehr enthalten mußte. Auf diese Weise sollte ein 1-1'-2-4-Dibromanthrachinonyloxamid von folgender Konstitution zu erwarten gewesen sein:

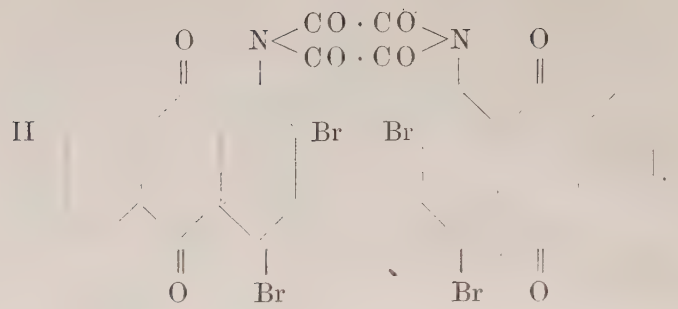


Wie die nähere Untersuchung lehrte, verlief jedoch die Einwirkung von Oxalylchlorid auf die Amidogruppe in ganz anderer Richtung. Ich war nicht zu dem erwarteten Derivat des Oxamids, sondern zu Abkömmlingen des Oximids gelangt, also zu Stoffen, die durch Ersatz des Imidwasserstoffatoms in dem von Ost und Mente[1] entdeckten Oximid durch den Rest des Anthrachinons von diesem abgeleitet werden können.

Mit großer Leichtigkeit reagierten die Cl-Atome des Säurechlorids mit den beiden H-Atomen der Amidogruppe, was schon daran zu erkennen war, daß eine weitere Einwirkung von Säurechloriden nicht mehr zu erzwingen war. Dies müßte unschwer zu erreichen gewesen sein, wenn noch ein Wasserstoffatom der ursprünglich vorhandenen Amidogruppe intakt geblieben wäre. Für die Konstitution des gewonnenen Produkts blieben mir zwei Möglichkeiten. Einmal konnte die Reaktion mit einem Molekül (Formel I) und weiterhin auch zwischen zwei Molekülen vor sich gegangen sein (Formel II).



[1] B. 19, 3229.



Durch die Molekulargewichtsbestimmung ergab sich, daß der ersten Möglichkeit der Vorzug zu geben ist, daß also das 1-Oximido-2-4-Dibromanthrachinon entstanden war.

Wie ich fand, war die von mir durchgeführte Arbeitsweise allgemeiner Anwendbarkeit fähig zur Gewinnung der verschiedenartigsten Oximidoderivate des Anthrachinons. Ich verfuhr so, daß ich das Amin in absolutem Äther suspendierte und auf dem Wasserbade unter gelindem Erwärmen Oxalylchlorid einwirken ließ. Auf diese Weise stellte ich dar:

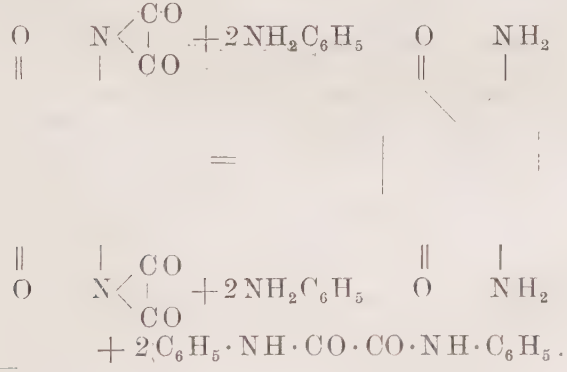
a) 1-Oximido-2-4-Dibromanthrachinon.
b) 1-Oximido-2-Bromanthrachinon.
c) 1-Oximido-2-Thiomethylanthrachinon.
d) 1-Oximidoanthrachinon.
e) Paradioximidoanthrachinon.
f) 3-Oximidoalizarin.
g) Paradioximidoanthrarufin.

Allgemein ist zu erwähnen, daß die einfachen Mono- oder Diamine bedeutend leichter und im Verlaufe kürzerer Zeit sich quantitativ umsetzen, während bei den substituierten Aminen der Verlauf 3—4 Stunden in Anspruch nimmt.

Bezüglich der Eigenschaften der gewonnenen Stoffe ist zu bemerken, daß sie sich gegenüber ihrer Stammsubstanz, dem einfachen Oximid, durch große Beständig-

keit auszeichnen, und daß sie sich leicht in schön kristallisierter Form gewinnen lassen. Heiße konzentrierte Alkalien wirken zersetzend auf die Oximide ein. Schweflige Säure sowie Phenylhydrazin in Eisessiglösung wirken reduzierend. Durch das letztere Agens kann man aus dem 1-Oximido-2-4-Dibromanthrachinon bei längerem Erwärmen am Rückflußkühler unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat oder durch Erhitzen im Einschlußrohr das 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon wieder zurückerhalten.

Einen merkwürdigen Zerfall erleiden diese Oximide, wenn man auf sie Anilin unter Zusatz von Borsäure einwirken läßt. Als ich diesen Versuch mit Paradioximidoanthrachinon anstellte, in der Erwartung, ein Kondensationsprodukt mit Anilin zu gewinnen, erhielt ich als Spaltungsprodukt einen tiefdunkelblau gefärbten Stoff, dessen Reindarstellung mir trotz eifrigen Mühens weder durch fraktionierte Kristallisation, noch durch Sublimation gelang, sowie einen in schönen, weißglänzenden Schuppen kristallisierten Stoff, der sich mit dem schon von den verschiedensten Forschern[1] auf den verschiedensten Wegen erhaltenen Oxanilid als identisch erwies. Der Zerfall scheint nach folgender Gleichung vor sich zu gehen:



[1] A. 60, 308. A. 73, 180.

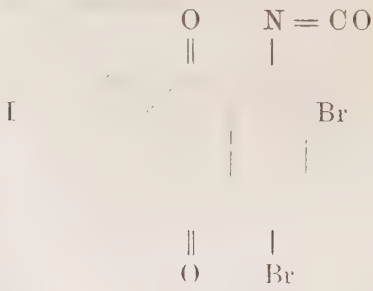
Die Identität des weißen Stoffes mit dem Oxanilid stellte ich dadurch fest, daß ich aus Anilin und Oxalylchlorid in ätherischer Lösung — und zwar erstmals auf diesem Wege — das Vergleichsprodukt vom Schmelzpunkt 248° erzeugte.

Den gleichen Zerfall beobachtete ich auch bei dem 1-Oximidoanthrachinon, so daß wohl allgemein gesagt werden darf, daß dieser Zerfall bei allen Oximiden in der Reihe des Anthrachinons eintritt. Merkwürdig ist hierbei die Rolle der Borsäure. Die Oximide für sich allein mit Anilin erhitzt, verändern sich selbst im Einschlußrohr nicht. Der Zusatz von Borsäure ist also wesentlich.

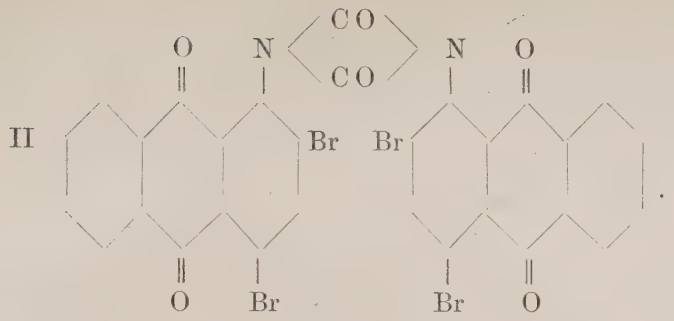
Als ich nun das 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon mit einer Lösung von Oxalylchlorid in absolut trockenem Tetrachlorkohlenstoff im Einschlußrohr während 2—3 Stunden auf etwa 120—130° erhitzte, erhielt ich ein Produkt, das sich in Kristallform und Schmelzpunkt wesentlich von dem auf gewöhnlichem Wege erhaltenen Oximid unterschied, sich aber ebenso wie dieses nicht mehr acetylieren ließ.

Nach dem Ergebnis der Analyse blieb mir nur die Wahl zwischen folgenden zwei Konstitutionsmöglichkeiten:

Es konnte sich gebildet haben das 2-4-Dibromanthrachinon-1-Isocyanat (Formel I) oder der 2-4-Dibrom-1-1'-Anthrachinonylketoharnstoff (Formel II).



I



Mit Hilfe der Molekularbestimmung wäre sehr leicht zwischen der einen oder der anderen Möglichkeit zu entscheiden gewesen. Allein es war mir durchaus unmöglich, nach den gebräuchlichen Methoden die Molekulargröße zu bestimmen, teils, weil ich ein geeignetes Lösungsmittel nicht finden konnte, oder weil letzteres mit dem zu untersuchenden Stoffe reagierte. So mußte ich auch davon absehen, die Methode der Siedepunktserhöhung in Anilin, die mir bei der Molekulargewichtsbestimmung des Oximidoanthrachinons gute Dienste leistete, in diesem Falle heranzuziehen, da meine Substanz mit dem Anilin ein Kondensationsprodukt lieferte.

Ich war deshalb darauf angewiesen, auf rein chemischem Wege eine Entscheidung herbeizuführen.

Die überraschend leichte Bildung des Kondensationsproduktes mit Anilin bestärkte in mir die Vermutung, daß der in Tetrachlorkohlenstoff gewonnene Stoff ein Isocyanat sein müsse, das sich mit Anilin in 1-Phenylharnstoff — 2-4-Dibromanthrachinon — umgewandelt habe.

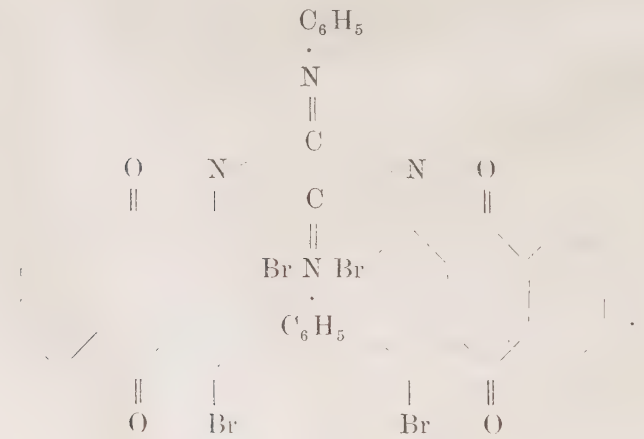
Um darüber Gewißheit zu erlangen, stellte ich mir, ausgehend vom 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon, über die Diazoverbindung nach Gattermann das 1-Isocyanat-2-4-Dibromanthrachinon dar.

Ein Vergleich des neugewonnenen Produktes mit meinem vermutlichen Isocyanat lieferte das Ergebnis,

daß eine Identität beider Stoffe nicht vorlag. Der Schmelzpunkt des über die Diazoverbindung erzielten Isocyanates lag 50° über dem des aus Oxalylchlorid erhaltenen Produktes.

Ich versuchte alsdann durch die Einwirkung von Phenylisocyanat auf das 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon das bei der Molekulargewichtsbestimmung in Anilin erhaltene Kondensations-, oder Anlagerungsprodukt, den s-2-4-Dibrom-1-Anthrachinonylphenylharnstoff, darzustellen. Wäre in dem Oxalylprodukt wirklich das Isocyanat vorgelegen, so wäre durch das Anilin ein phenylierter Harnstoff entstanden von derselben Zusammensetzung, wie er durch die Einwirkung von Phenylisocyanat auf das 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon nunmehr hätte resultieren müssen. Dies war aber nicht der Fall. Ich erhielt ein graues, unansehnliches Pulver, während das Kondensationsprodukt ein intensiv blau gefärbter Stoff war.

Aus diesen Beobachtungen zog ich den Schluß, daß dem Kondensationsprodukt mit Anilin in Übereinstimmung mit dem Analysenergebnis folgende Konstitution zuerteilt werden muß:



Endlich ließ ich Oxalylchlorid auch auf substituierte Anthrachinonamine einwirken Zu diesem Zweck stellte ich mir das 1-Monobenzoylamino- und das 1-Monoacetylaminoanthrachinon her. Als ich nun nach dem schon beschriebenen Verfahren Oxalylchlorid in absolut ätherischer Lösung auf die beiden Produkte einwirken ließ, erzielte ich auch bei längerem Erhitzen am Rückflußkühler keine Reaktion.

Zur besseren Übersicht der aus dieser Arbeit hervorgegangenen neuen Stoffe lasse ich hier eine Zusammenstellung derselben folgen:

Tabelle.

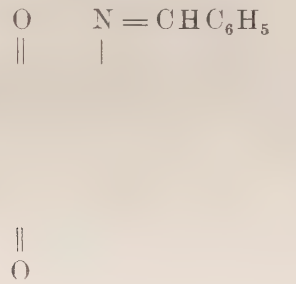
1.	1-Benzylidenaminoanthrachinon	F. P. 250°
	1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon (Ausgangsmaterial)	F. P. 226°
2.	1-Amino-2-4-Dimerkaptan	
3.	1-Amino-2-4-Dithiomethyläther	F. P. 209—210°
4.	1-Amino-2-4-Dithioäthyläther	F. P. 174—176°
5.	1-Amino-2-4-Dithiobenzyläther	F. P. 194°
6.	1-Amino-2-4-Dithioglykoläther	F. P. 160°
7.	1-Amino-2-4-Disulfid	
8.	1-Amino-2-Mono-4-Disulfid	F. P. 251—252°
9.	1-Oximido-2-4-Dibromanthrachinon	F. P. 231°
10.	1-Oximido-2-Bromanthrachinon	F. P. 175°
11.	1-Oximido-2-Thiomethylanthrachinon	F. P. 169—170°
12.	1-Oximidoanthrachinon	F. F. 239°
13.	Paradioximidoanthrachinon	F. P. 251°
14.	Paradioximidoanthrarufin	F. P. über 320°

15.	3-Oximidoalizarin	F. P. über 320°
16.	2-4-Dibrom-1-1'-Anthrachinonyl-ketoharnstoff	F. P. 312—314°
17.	Kondensationsprodukt des 2-4-Dibrom-1-1'-Anthrachinonyl-ketoharnstoffs mit Anilin	F. P. 286°
18.	1-Monobenzoylaminoanthrachinon	F. P. 254°
19.	1-Monoacetylaminoanthrachinon	F. P. 218°

Experimenteller Teil.

I. Zur Kenntnis der Anthrachinonmerkaptane.

1-Benzylidenaminoanthrachinon.



Zur Darstellung dieses Stoffes erhitzt man 2 Gramm 1-Aminoanthrachinon mit einem großen Überschuß an Benzalchlorid am Rückflußkühler etwa 4 Stunden lang. Beim Erkalten scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch ein tiefdunkelgrün gefärbtes, kristallisiertes Rohprodukt in quantitativer Ausbeute ab. Durch Umkristallisieren aus Pyridin erhält man es leicht in analysenreiner Form. Das Produkt kristallisiert in feinen Blättchen und schmilzt bei 250°.

Analyse.

1. 0,2194 g Sbst. ergaben 8,8 ccm Stickstoff bei 22° und 746 mm Hg.
2. 0,2020 g Sbst. ergaben 0,6001 g CO_2
   0,2020 g „ „ 0,0815 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{21}H_{13}O_2N$ = 311,11	
N = 4,40 %	4,43 %
C = 81,03 %	81,02 %
H = 4,21 %	4,51 %.

1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon.

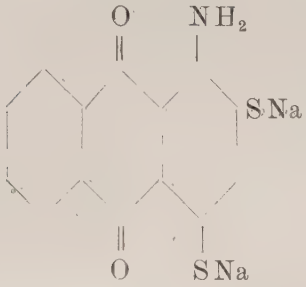
Dieses Ausgangsmaterial verdanke ich dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld. Das techniche Produkt, das mir zur Verfügung gestellt wurde, kristallisierte ich aus Pyridin oder Nitrobenzol um und erhielt es rein in Form blutroter Nadeln, die bei 226° schmolzen.

Analyse.

0,0649 g Sbst. ergaben 0,0636 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{14}H_7O_2NBr_2$ = 380,90	
Br = 41,96 %	Br = 41,75 %.

1-Amino-2-4-Dinatriummerkaptid.



2 g des 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinons werden mit etwa 5 g kristallisiertem Schwefelnatrium in alkoholischer Lösung eine Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden gebracht. Die Farbe schlägt hierbei rasch von hellrot in dunkelblau um. Die entstehende Lösung wird noch heiß filtriert und sofort zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen verwendet.

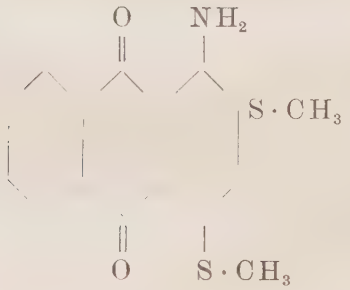
1-Amino-2-4-Dimerkaptan.

Säuert man die Merkaptidlösung mit verdünnter Essigsäure an, so fällt das freie Merkaptan als flockiger, kirschfarbiger Niederschlag aus. Es ist äußerst unbeständig. Analysenreines Merkaptan zu erhalten, war mir deshalb nicht möglich. In Pyridin löst es sich mit dunkelvioletter Farbe.

Ausfärbung.

Aus der oben erhaltenen Merkaptidlösung fällt man das freie Merkaptan mit verdünnter Essigsäure aus, filtriert es möglichst rasch an der Saugpumpe ab und wäscht es mit etwas säurehaltigem Wasser nach. Der dunkelviolette Filterrückstand wird in etwa 200 ccm Wasser aufgeschlemmt und das Bad mit Eisessig schwach angesäuert. In das so hergestellte Färbebad bringt man einen zuvor ausgekochten Wollstreifen und erhitzt nun im Laufe einer Stunde bis zum gelinden Sieden. In dieser Zeit hat sich der Wollstreifen mit einem einheitlichen, dunkelvioletten, etwas rotstichigen Farbstoff bezogen, der sich mit Seife nicht mehr von der Faser entfernen läßt.

1-Amino-2-4-Dithiomethyläther.



Fügt man zur heißen, filtrierten, alkoholisch-alkalischen 1-Amino-2-4-Dinatriummerkaptidlösung tropfenweise Jodmethyl in geringem Überschuß zu, so bildet sich fast momentan ein tiefviolett gefärbter Niederschlag von undeutlich kristallinischer Beschaffenheit. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen. Der so gewonnene Thioäther ist in Pyridin und Epichlorhydrin leicht löslich, schwer dagegen in Eisessig. Aus Pyridin erhält man ihn in wohlaus-

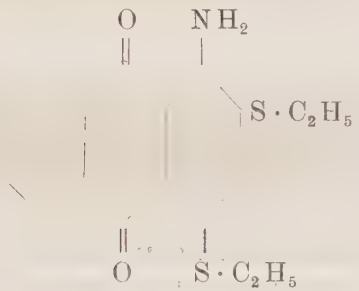
gebildeten Nadeln vom Schmelzpunkt 209—210°. Die Ausbeute beträgt etwa 70—80% der Theorie.

Analyse.

1. 0,0822 g Sbst. ergaben 0,1218 g $BaSO_4$
2. 0,0905 g „ „ 0,1328 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16}H_{13}O_2NS_2 = 315{,}25.$	
S = 20,35%	1. 20,36%
	2. 20,18%.

1-Amino-2-4-Dithioäthyläther.



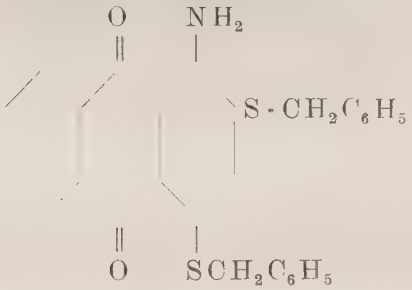
Läßt man wie beim Methyläther einen geringen Überschuß von Jodäthyl in die alkoholisch-alkalische Merkaptidlösung eintropfen, so tritt die Reaktion ebenfalls schon in der Kälte ein. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler wird die Umsetzung in kurzer Zeit fast quantitativ beendet. Der entstandene Niederschlag zeigt kristallinisches Aussehen. Er wird abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen. Aus Pyridin umkristallisiert, wird er in Form tiefviolettgefärbter Nadeln vom Schmelzpunkt 174—176° erhalten. Der Äther ist außer in Pyridin auch in Epichlorhydrin leicht löslich, schwer dagegen in Eisessig.

Analyse.

1. 0,1102 g Sbst. ergaben 0,1505 g $BaSO_4$
2. 0,1021 g „ „ 0,1395 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{18}H_{17}O_2NS_2 = 343{,}29$	
S = 18,69 %	1. 18,76 %
	2. 18,79 %.

1-Amino-2-4-Dithiobenzyläther.



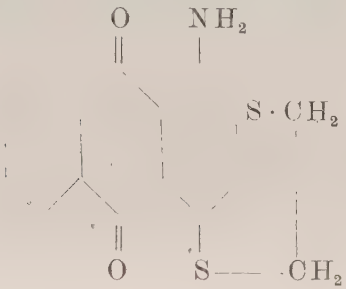
Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die alkoholisch-alkalische Lösung des 1-Amino-2-4-Dinatriummerkaptids erhält man nach kurzem, schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade als Reaktionsprodukt einen schön kristallisierten Niederschlag von tiefvioletter Farbe. Aus Epichlorhydrin kristallisiert er in Form blauer Stäbchen, die bei 194° schmelzen. Der Thioäther ist leicht löslich in Pyridin. Die Ausbeute beträgt etwa 80 % der Theorie.

Analyse.

1. 0,0662 g Sbst. ergaben 0,0666 g $BaSO_4$
2. 0,0845 g „ „ 0,0858 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{28}H_{21}O_2NS_2 = 467{,}32$	
S = 13,73 %	1. 13,82 %
	2. 13,95 %.

1-Amino-2-4-Dithioglykoläther.



Zur Gewinnung dieses Stoffes läßt man auf die alkoholisch-alkalische Merkaptidlösung etwas mehr als die theoretisch erforderliche Menge Äthylenbromid einwirken. Die Reaktion tritt sofort ein und wird durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das erhaltene Reaktionsprodukt ist amorph und nach gutem Auswaschen bromfrei. Es ist löslich in Epichlorhydrin und Pyridin. Aus letzterem erhält man es nach mehrmaliger Kristallisation in kleinen, verfilzten, dunkelvioletten Nadeln, die bei 160° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute an Rohprodukt ist fast quantitativ.

Die Molekulargewichtsbestimmungen, die ich nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Resorcin ausführte, ergaben Werte, aus denen hervorgeht, daß nur ein Molekül 1-Amino-2-4-Dinatriummerkaptid mit einem Molekül Äthylenbromid in Reaktion getreten ist.

Analyse.

1. 0,1161 g Sbst. ergaben 0,1712 g $BaSO_4$
2. 0,1200 g „ „ 0,1762 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16}H_{11}O_2NS_2 = 313{,}24$	
S = 20,47 %	1. 20,29 %
	2. 20,17 %.

Molekulargewichtsbestimmung.

Berechnet: Mol.-Gew. = 313,24.

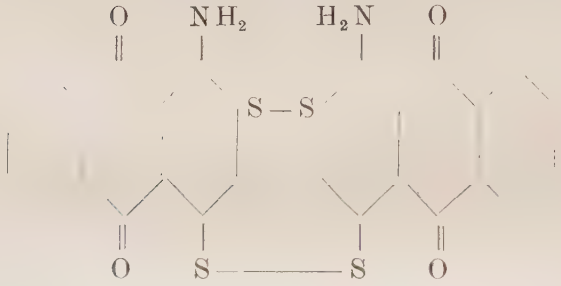
1. 0,1323 g Sbst. gaben in 20 g Resorcin eine Depression von 0,10°. K = 65.

Gefunden: Mol.-Gew. = 429,4.

2. 0,1360 g Sbst. gaben in 20 g Resorcin eine Depression von 0,12°. K = 65.

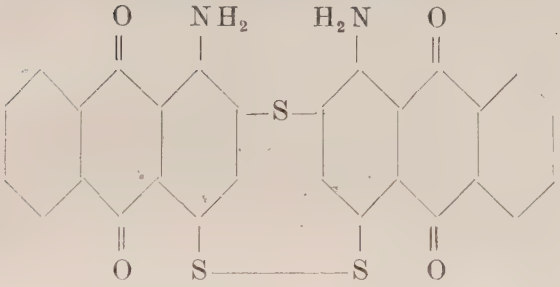
Gefunden: Mol.-Gew. = 368,5.

1-Amino-2-4-Disulfid.



Am zweckmäßigsten gewinnt man das Disulfid durch Oxydation der alkoholisch-alkalischen Merkaptidlösung mit einer 20 %igen Ferricyankaliumlösung. Oxydiert man durch den Sauerstoff der Luft, indem man durch die alkoholisch-alkalische Natriummerkaptidlösung unter Erwärmen einen kräftigen Luftstrom saugt, so scheidet sich eine dunkel gefärbte, zähe Masse ab, während man mit Ferricyankalium einen gut aussehenden, flockigen Niederschlag von kirschroter Farbe erhält. Dieses Disulfid erweist sich beim Umkristallisieren äußerst unbeständig. Ich konnte es daher in analysenreiner Form nicht gewinnen. Der Schmelzpunkt ist unscharf. Die Substanz sintert bei 170° zusammen und schmilzt dann erst wenig unterhalb 300°.

1-Amino-2-Mono-1-Disulfid.



Kristallisiert man das Disulfid-Rohprodukt aus Pyridin um, so erleidet es eine eigenartige Veränderung. Es spaltet dabei Schwefel in Form von langen, derben, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 120° ab. Aus dem einmal umkristallisierten Produkt lassen sich die lichter gefärbten Schwefelnadeln mit der Pincette aussuchen. Man kann den Schwefel aber auch dadurch entfernen, daß man ihn im Soxhletapparat mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Das Monodisulfid ist löslich in Epichlorhydrin und Pyridin. Aus dem letzteren kristallisiert es in feinen, roten Nadeln vom Schmelzpunkt 251—252°.

Analyse.

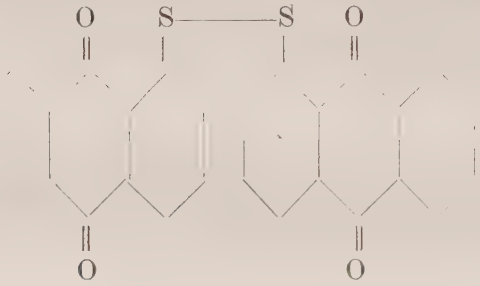
1. 0,1047 g Sbst. ergaben 0,1395 g $BaSO_4$
2. 0,1075 g „ „ 0,1432 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{28}H_{14}O_4N_2S_3 = 538{,}34$	
S = 17,87 %	1. 18,31 %
	2. 18,30 %.

Für Di-Disulfid berechnet: S = 23,01 %.

II. Über das Verhalten der Anthrachinondisulfide bei hohen Temperaturen.

1. Darstellung des Anthrachinon-1-Disulfids.



Dieses Produkt gewinnt man nach Herzog, ausgehend vom 1-Aminoanthrachinon, das man nach der Gattermannschen Reaktion in das Rhodanid überführt. Nach Verseifung desselben mit alkoholischem Kali oxydiert man die entstandene Merkaptidlösung entweder in bekannter Weise durch den Sauerstoff der Luft oder durch eine 20%ige Ferricyankaliumlösung. Das reine Produkt besitzt einen Schmelzpunkt über 300°.

Analyse.

0,0801 g Sbst. ergaben 0,0782 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{28}H_{14}O_4S_2 = 478{,}25$	
S = 13,41%	13,41%.

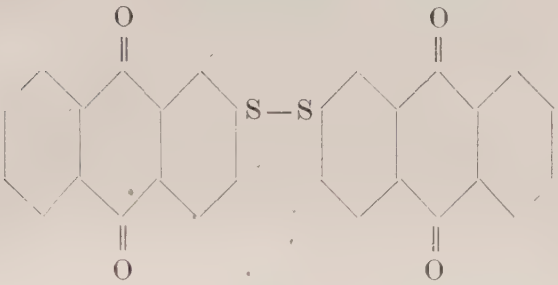
Dieses Produkt wurde im Einschlußrohr während fünf Stunden auf 280—300° erhitzt und dann von neuem analysiert. Der Schmelzpunkt des Produktes liegt wieder oberhalb 300°.

Analyse.

0,0851 g Sbst. ergaben 0,0820 g $BaSO_4$.

Gefunden: S = 13,24%.

2. Darstellung des Anthrachinon-2-Disulfids.



Dieses Disulfid wird gewonnen, indem man Schwefelnatrium auf 2-Chloranthrachinon im Autoklaven während zehn Stunden bei 100° einwirken läßt. Das so gewonnene 2-Natriummerkaptid wird mit Ferricyankaliumlösung in der Wärme in das Disulfid übergeführt. Es kristallisiert aus Nitrobenzol und schmilzt bei 257°.

Analyse.

0,1074 g Sbst. ergaben 0,1050 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{28}H_{14}O_4S_2 = 478{,}25$	
S = 13,41 %	13,43 %.

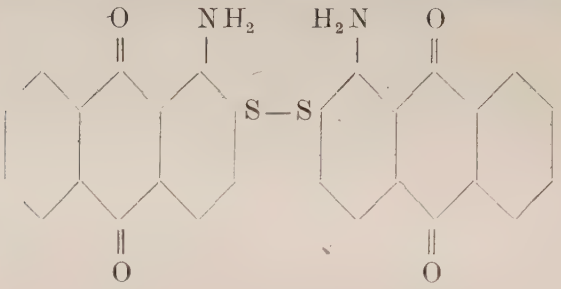
Auch dieses Disulfid wurde analog dem 1-Disulfid im Einschlußrohr fünf Stunden lang auf 250—255° erhitzt und dann wieder untersucht. Es besitzt den gleichen Schmelzpunkt wie vor dem Erwärmen.

Analyse.

0,1005 g Sbst. ergaben 0,0983 g $BaSO_4$.

Gefunden: S = 13,44 %.

3. Darstellung des 1-Aminoanthrachinon-2-Disulfids.



Zur Gewinnung dieses Stoffes läßt man auf 1-Amino-2-Bromanthrachinon alkoholisches Schwefelnatrium einwirken und erhält so das 1-Amino-2-Natriummerkaptid, das sich durch Ferricyankalium leicht zum Disulfid oxydieren läßt. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 253°. Zu meinem Versuch verwandte ich das mit Schwefelkohlenstoff extrahierte Rohprodukt, da ich durch Umkristallisieren stets das 1-Amino-2-Trisulfid erhielt.

Analyse.

0,1934 g Sbst. ergaben 0,1710 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{28}H_{16}O_4N_2S_2 = 508{,}29$	
S = 12,62 %	12,15 %.

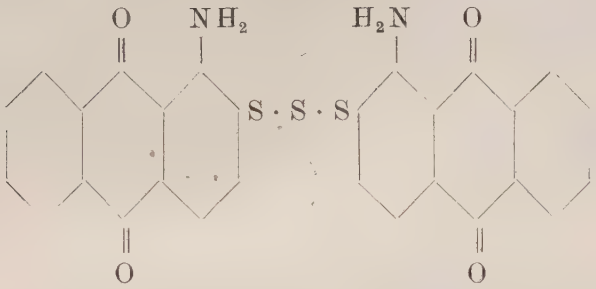
Dieses Disulfid spaltet wie auch das schon erwähnte 1-Amino-2-4-Disulfid beim Erhitzen in der Bombe SO_2 ab und geht in das Monosulfid über. Dieses löst sich nicht mehr in alkoholischem Kali. Durch Aufnehmen mit Nitrobenzol erhält man beim Abkühlen eine ziemlich reine, braunrote Masse vom Schmelzpunkt über 320°.

Analyse.

0,1360 g Sbst. ergaben 0,0720 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{28}H_{16}O_4N_2S = 476{,}22$	
S = 6,73 %	7,27 %.
Für Disulfid berechnet:	12,62 %.

4. Darstellung des 1-Aminoanthrachinon-2-Trisulfids durch Umkristallisieren des 1-Aminoanthrachinon-2-Disulfids.



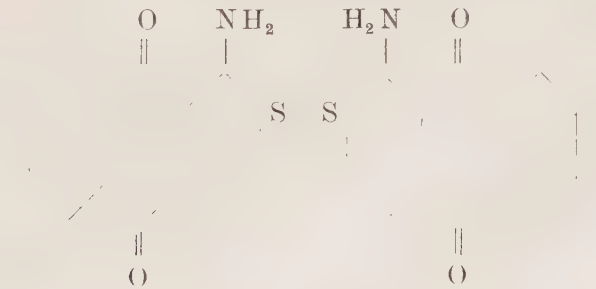
Bei der Darstellung des 1-Amino-2-Disulfids gelangte ich einzig und allein durch Umkristallisieren des Rohprodukts aus Pyridin zu dem schon von Möller dargestellten Trisulfid vom Schmelzpunkt 263°.

Analyse.

0,1216 g Sbst. ergaben 0,1602 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{28}H_{16}O_4N_2S_3 = 540{,}36$	
S = 17,81%	18,10%.
Berechnet für Disulfid:	12,62%
„ „ Monosulfid:	6,73%.

5. Darstellung des 1-Aminoanthrachinon-2-Disulfids durch Kochen des Merkaptans in essigsaurer Suspension.



Um zu bestimmen, ob die Merkaptane als Disulfide auf die Faser gehen, kochte ich das 1-Amino-2-Merkaptan in schwach essigsaurer Suspension etwa drei Stunden am Rückflußkühler und erhielt ein Produkt mit dem unscharfen Schmelzpunkt von 253°. Es ist identisch mit dem 1-Amino-2-Disulfid.

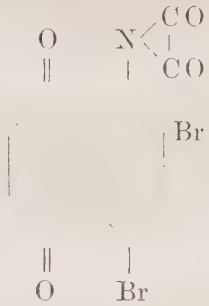
Analyse.

0,1602 g Sbst. ergaben 0,1544 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{28}H_{16}O_4N_2S_2 = 508{,}29$	
S = 12,62 %	13,20 %.

III. Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Aminoanthrachinone.

1-Oximido-2-4-Dibromanthrachinon.



2 g 1-Amido-2-4-Dibromanthrachinon werden mit einer Lösung von 1 g Oxalylchlorid in 15—20 ccm absolut trockenem Äther auf schwach geheiztem Wasserbade bis zum gelinden Sieden des Äthers erhitzt. Nach 4—5 Stunden überzeugt man sich davon, ob eine unter das Mikroskop gebrachte Probe aus dem Reaktionsgemisch frei ist von unzersetztem Ausgangsmaterial, d. h. ob das Produkt nur noch aus gelben Nadeln be-

steht und keine rot gefärbten mehr enthält. Ist dieser Punkt erreicht, so filtriert man durch ein trockenes Filter das Rohprodukt ab und wäscht es mit Alkohol und Äther nach. Auf diese Weise erhält man ein schön kristallisiertes Rohprodukt, das man aus Eisessig in analysenreiner Form als bräunlichgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 231° gewinnt. Das Produkt ist außer in Eisessig noch in Anilin, Pyridin, Nitrobenzol, Phenol und Resorcin leicht löslich. Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse.

1. 0,1324 g Sbst. ergaben 4,1 ccm Stickstoff bei 21° und 747 mm Hg.

2. a) 0,1031 g Sbst. ergaben 0,0883 g Ag Br.
   b) 0,0917 g „ „ 0,0792 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16}H_5O_4NBr_2$ = 434,89	
N = 3,22 %	3,44 %
Br = 36,67 %	a) 36,45 %
	b) 36,76 %.

Molekulargewichtsbestimmung.

Berechnet: Mol.-Gew. = 434,89.

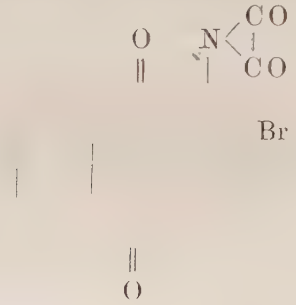
0,2034 g Sbst. gaben in 20 g Resorcin eine Depression von 0,17°. K = 65.

Gefunden: Mol.-Gew. = 388.

Denselben Stoff erhielt ich auch noch auf eine zweite Art, indem ich das Oxalylchlorid mit trockenem Nitrobenzol mischte und zu dieser Mischung das Amin hinzufügte. Beim Erwärmen ging die rote Farbe des Amins in die des Oximids über, und dieses löste sich klar in Nitrobenzol auf. Beim Erkalten der Lösung

schied sich das Oximid in gelben Kristallnadeln ab, die, einmal aus Eisessig umkristallisiert, bei 231° schmelzen. Der Stoff ist also identisch mit dem 1-Oximido-2-4-Dibromanthrachinon.

1-Oximido-2-Bromanthrachinon.



2 g fein gepulvertes 1-Amino-2-Bromanthrachinon werden mit einer Lösung von 1 g Oxalylchlorid in 15 bis 20 ccm absolut trockenem Äther auf dem Wasserbade am Rückflußkühler vier Stunden lang zum gelinden Sieden des Äthers erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Farbe des 1-Amino-2-Bromanthrachinons etwas lichter geworden, ein Zeichen, daß die Reaktion beendet ist. Das kristallinische Rohprodukt wird hierauf abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Aus letzterem erhält man den reinen Stoff in wohlausgebildeten, hellbraunen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 175°.

Löslich ist dieses Produkt außer in Eisessig noch in Anilin, Pyridin, Nitrobenzol, Phenol und Resorcin.

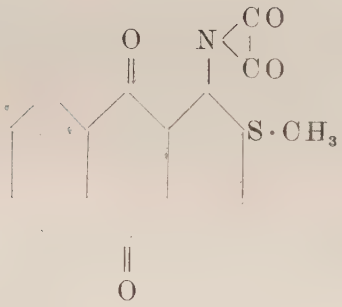
Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse.

0,1140 g Sbst. ergaben 0,0602 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16}H_6O_4NBr = 355{,}97$	
Br = 22,45 %	22,47 %.

1-Oximido-2-Thiomethylanthrachinon.



2 g 1-Amino-2-Thiomethylanthrachinon werden wie oben mit ätherischer Oxalylchloridlösung behandelt. Im Verlaufe von vier Stunden ist die Bildung des Oximides beendigt. Die Farbe des Reaktionsgemisches hat sich dabei etwas aufgehellt. Das kristallinische Rohprodukt wird abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Aus diesem Lösungsmittel erhält man es in analysenreiner Form als braune, silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 169—170°.

Löslich ist es außer in Eisessig noch in Anilin, Pyridin, Nitrobenzol, Phenol und Resorcin.

Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse.

0,1274 g Sbst. ergaben 0,0922 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{17}H_9O_4NS = 323{,}15$	
S = 9,90 %	9,94 %.

1-Oximidoanthrachinon.

2 g 1-Aminoanthrachinon werden in der bekannten Art und Weise mit ätherischer Oxalylchloridlösung $^1/_2$—1 Stunde am Rückflußkühler schwach erwärmt. Nach dieser Zeit ist die Reaktion quantitativ zu Ende geführt, und die Farbe des 1-Aminoanthrachinons ist in grüngelb umgeschlagen. Schon das Rohprodukt ist schön kristallisiert. Aus Eisessig erhält man es in langen, gelben Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 239°.

Der Stoff ist außer in Eisessig noch in Anilin, Pyridin, Nitrobenzol, Phenol und Resorcin gut löslich.

Analyse.

0,1442 g Sbst. ergaben 7 ccm Stickstoff bei 25° und 742 mm Hg.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{17}H_7O_4N = 277{,}06$	
$N = 5{,}06\,\%$	$5{,}25\,\%$.

Molekulargewichtsbestimmung.

Berechnet: Mol.-Gew. = 277,06.

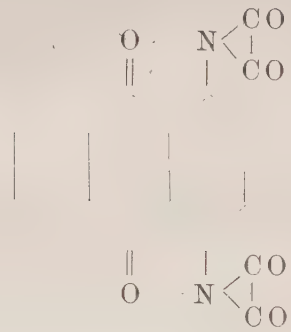
1. 0,1021 g Sbst. ergaben in 15,45 g Anilin eine Siedepunktserhöhung von 0,09°. K = 32.

Gefunden: Mol.-Gew. = 227.

2. 0,1018 g Sbst. ergaben in 17,59 g Anilin eine Siedepunktserhöhung von 0,07°. K = 32.

Gefunden: Mol.-Gew. = 265.

Paradioximidoanthrachinon.



Dieses Produkt gewinnt man auf dem schon beim Oximidoanthrachinon geschilderten Wege durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf Paradiaminoanthrachinon. Die Reaktion verläuft auch hier in kürzester Zeit quantitativ. Man erhält wiederum ein gut kristallisiertes Rohprodukt, das man aus Eisessig in langen, braunen Nadeln vom Schmelzpunkt 251° erhält.

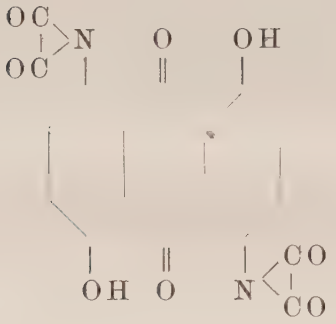
Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim 1-Oximidoanthrachinon.

Analyse.

0,1145 g Sbst. ergaben 8,8 ccm Stickstoff bei 25° und 744,5 mm Hg.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{18}H_6O_6N_2 = 346{,}06$	
N = 8,09 %	8,35 %.

Paradioximidoanthrarufin.



Auf 2 g Paradiaminoanthrarufin läßt man Oxalylchlorid in absolut ätherischer Lösung auf einem schwach erhitzten Wasserbade vier Stunden lang einwirken und erhält so ein Rohprodukt von amorpher Beschaffenheit. Nach der Kristallisation aus Tetrachloräthan erhält man es in derben, bronzeglänzenden Nadeln, die oberhalb 320° schmelzen.

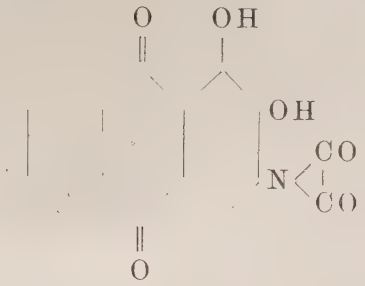
Das Produkt ist auch noch in Nitrobenzol, Eisessig, Phenol, Resorcin und als Oxyderivat auch in Alkalien löslich.

Analyse.

0,1210 g Sbst. ergaben 8,9 ccm Stickstoff bei 24° und 744 mm Hg.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{18}H_6O_8N_2 = 378{,}06$	
$N = 7{,}60\,\%$	$8{,}03\,\%$.

3-Oximidoalizarin.



Auf 2 g 3-Aminoalizarin läßt man in der üblichen Weise Oxalylchlorid in absolut ätherischer Lösung einwirken. Nach Verlauf von 2—3 Stunden ist beim gelinden Erwärmen am Rückflußkühler die Reaktion quantitativ zu Ende geführt, und man hat ein gelbes Rohprodukt erhalten. Zur Gewinnung des Stoffes in kristallisierter Form löst man das Rohprodukt in Alkohol auf und filtriert von dem Ungelösten ab. Alsdann fällt man den Stoff im Filtrat mit Wasser aus, kocht wieder bis zur Lösung des ausgeschiedenen Produktes auf und erhält es so in Nadeln kristallisiert, die oberhalb 320° schmelzen.

Das Oximidoderivat ist außer in Alkohol auch in Eisessig, Nitrobenzol, Phenol, Resorcin und als Oxyderivat auch in Alkalien löslich.

Analyse.

0,1480 g Sbst. ergaben 6,5 ccm Stickstoff bei 24° und 742 mm Hg.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16}H_7O_6N$ = 309,06	
N = 4,63 %	4,78 %.

Einwirkung von Anilin auf Paradioximidoanthrachinon unter Zusatz von Borsäure.

2 g Paradioximidoanthrachinon werden mit einem großen Überschuß an Anilin unter Zusatz von 1 g kristallisierter Borsäure etwa fünf Stunden lang am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Die ursprünglich braune Farbe geht schon nach gelindem Erwärmen in eine violette über. Beim stärkeren und längeren Erwärmen tritt langsam vollkommene Lösung und tiefblaue Färbung ein. Zur Gewinnung und zur Trennung der Reaktionsprodukte versetzt man die tiefdunkelblaue Lösung mit verdünnter Salzsäure im Überschuß und dann mit viel Wasser. Dadurch geht das salzsaure Anilin und die Borsäure in Lösung, während ein dunkelblauer Niederschlag ausfällt. Dieser wird an der Saugpumpe abfiltriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Versucht man diesen Niederschlag aus Eisessig umzukristallisieren, so erhält man zwei Produkte, helle Schuppen und himmelblaue, derbe Blättchen, die sich aber durch fraktionierte Kristallisation in keiner Weise trennen lassen. Verwendet man zum Umkristallisieren Pyridin, so erhält man, wenn man nur bis etwa 20° abkühlen läßt, vorzugsweise Schuppen, die anfänglich auch nach dem Auswaschen noch tiefblau gefärbt sind. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus dem erwähnten Mittel erhält man ein farbloses analysenreines Produkt. Den in Lösung gebliebenen blauen Stoff konnte ich wohl mit Wasser ausfällen; allein trotz vielfacher Bemühung gelang es mir nicht, ihn vollkommen von den schuppenförmigen Beimengungen zu befreien, obwohl ich die verschiedensten Lösungsmittel und die Sublimation im Vakuum in Anwendung brachte. Von der Analyse dieses Stoffes mußte ich deshalb absehen. Die Schuppen schmelzen bei 248° und sind auf Grund der Analyse

identisch mit dem schon bekannten Oxanilid von der Konstitution:

$$C_6H_5NH \cdot CO \cdot CO \cdot NHC_6H_5.$$

Analyse.

1. 0,1566 g Sbst. ergaben 16,5 ccm Stickstoff bei 22° und 748 mm Hg.

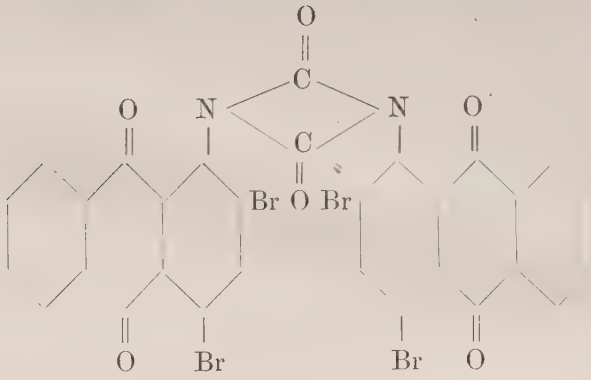
2. 0,1708 g Sbst. ergaben 18,8 ccm Stickstoff bei 24° und 745 mm Hg.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{14}H_{12}O_2N_2 = 240{,}12$	
$N = 11{,}67\,\%$	1. 11,68 %
	2. 12,03 %.

Dieses Oxanilid erhielt ich auch mit allergrößter Leichtigkeit durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf eine Lösung von Anilin in Äther. Es fällt sofort als kristallinischer Niederschlag aus, der aus Pyridin umkristallisiert, bei 248° schmilzt, also mit dem als Spaltungsprodukt gewonnenen Oxanilid identisch ist.

Durch Einwirkung von Anilin auf 1-Oximidoanthrachinon unter Zusatz von Borsäure erzielte ich auf genau demselben, oben schon geschilderten Weg ebenfalls das Oxanilid, während es mir auch hier wieder nicht gelang, das zweite Spaltungsprodukt in analysenreiner Form zu isolieren.

2-4-Dibrom-1-1'-Anthrachinonylketoharnstoff.



Zur Gewinnung dieses Stoffes erhitzt man 2 g 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon mit 1 g Oxalylchlorid, das in 15—20 ccm absolut trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst ist, etwa drei Stunden lang im Einschlußrohr auf 120—130°. In dieser Zeit ist die Reaktion quantitativ zu Ende geführt. Die Farbe des Reaktionsproduktes ist grüngelb geworden. Aus Tetrachloräthan kristallisiert der Stoff in gelben Blättchen, die bei 312—314° schmelzen.

Das Produkt ist außerdem noch löslich in Phenol, Resorcin und Nitrobenzol.

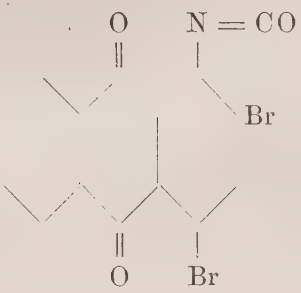
Analyse.

1. 0,1204 g Sbst. ergaben 0,1114 g AgBr
2. 0,1255 g „ „ 0,1162 g AgBr.

$C_{30}H_{10}O_6N_2Br_4 = 813{,}78$

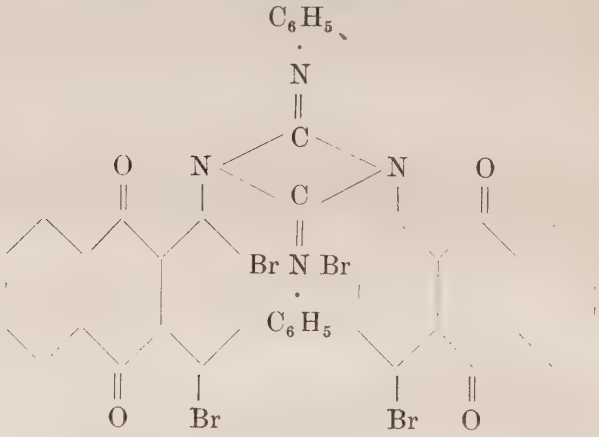
Berechnet:	Gefunden:
Br = 39,28 %	1. 39,38 %
	2. 39,40 %.

Versuch zur Darstellung des 1-Isocyanat-2-4-Dibrom-anthrachinons.



Dieses Produkt suchte ich zur Konstitutionsbestimmung des 2-4-Dibrom-1-1'-Anthrachinonylketoharnstoffs nach einer Methode von Gattermann zu gewinnen. Ich diazotierte 2 g 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon in der üblichen Weise in schwefelsaurer Lösung mit Nitrosylschwefelsäure und verwandelte das Diazosulfat durch eine Lösung von Kaliumisocyanat in das Diazoisocyanat; durch Zusatz von Kupferpaste findet Abspaltung des Diazostickstoffs statt. Nachdem das Gemisch längere Zeit sich selbst überlassen war, wurde die Kupferpaste und das Isocyanat abfiltriert. Der Filterrückstand wurde getrocknet und dann mit Nitrobenzol extrahiert und das Isocyanat mit Äther ausgefällt. So erhielt ich ein dunkelbraunrotes Pulver, das kristallisiert nicht zu erhalten war, und das selbst bei 350° noch nicht schmolz.

Kondensationsprodukt des 2-4-Dibrom-1-1'-Anthrachinonylketoharnstoffs mit Anilin.



Erhitzt man 2 g des 2-4-Dibrom-1-1'-Anthrachinonylketoharnstoffs mit einem Überschuß an Anilin eine halbe Stunde am Steigrohr, so tritt Lösung ein, und gleichzeitig schlägt die Farbe von braunrot nach violett über. Aus dieser Lösung erhält man durch Ausfällen mit Äther einen mikrokristallinen, blau gefärbten Stoff, der bei 286° schmilzt.

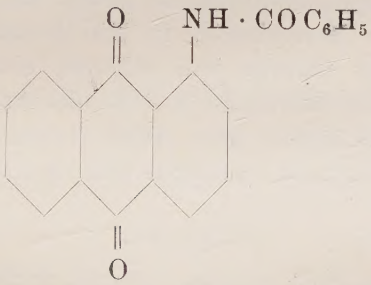
Analyse.

1. 0,1311 g Sbst. ergaben 7,05 ccm Stickstoff bei 24° und 745 mm Hg.
2. 0,1230 g Sbst. ergaben 0,0932 g Ag Br.

Berechnet:		Gefunden:
	$C_{42}H_{20}O_4N_4Br_4 = 963{,}88$	
1. N =	5,82 %	5,87 %
2. Br =	33,17 %	32,24 %.

Wäre dieses Produkt entstanden durch Anlagerung von Anilin an das 1-Isocyanat-2-4-Dibromanthrachinon, so müßte es identisch sein mit dem Einwirkungsprodukt von Phenylisocyanat auf 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon. Durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf das Ausgangsmaterial erhielt ich aber ein graues Pulver, das nicht rein und einheitlich war, sich aber wesentlich von dem Aussehen des obigen Stoffes unterschied, so daß eine Identität nicht vorliegen kann.

1-Monobenzoylaminoanthrachinon.



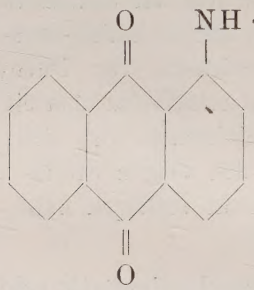
2 g 1-Aminoanthrachinon werden in Nitrobenzol gelöst, mit Benzoylchlorid versetzt und schwach erwärmt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert das 1-Monobenzoylaminoanthrachinon aus, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist. Es wird abfiltriert, gut ausgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält so das gewünschte Produkt in Nadeln vom Schmelzpunkt 254°.

Analyse.

0,3001 g Sbst. ergaben 11,3 ccm Stickstoff bei 17° und 747 mm Hg.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{21}H_{13}O_3N = 327{,}11$	
$N = 4{,}28\,\%$	$4{,}25\,\%$

1-Monoacetylaminoanthrachinon.



2 g 1-Aminoanthrachinon werden wie bei der Darstellung des Benzoylamins in Nitrobenzol gelöst, mit Acetylchlorid versetzt und schwach erwärmt. Beim Abkühlen des Nitrobenzols fällt das Acetylderivat in Form von Blättchen aus. Diese werden aus Eisessig umkristallisiert und schmelzen dann bei 218°.

Analyse.

0,1964 g Sbst. ergaben 9,9 ccm Stickstoff bei 17° und 748 mm Hg.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16}H_{11}O_3N = 265,1$	
N = 5,28 %	5,69 %.

Einwirkung von Oxalylchlorid auf 1-Acetyl- und 1-Benzoylaminoanthrachinon.

Als ich nach der üblichen Weise in absolutem Äther gelöstes Oxalylchlorid auf das Monobenzoylaminowie auch auf das Monoacetylaminoanthrachinon einwirken ließ, erhielt ich stets das Ausgangsmaterial zurück.

Vorstehende Untersuchungen wurden im chemischen Universitätslaboratorium (Abteilung der naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät) zu Freiburg i. Br. ausgeführt.

Herrn Privatdozent Dr. W. Lenhard spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit, seine Hilfe und sein liebenswürdiges Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank aus.